

[illegible]

(43) 國際公開日  
2002年3月28日 (28.03.2002)

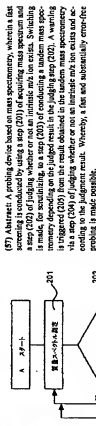
(10) 國際公開番號  
WO 02/25265 A

- |             |                    |          |    |          |                             |           |              |          |   |          |   |           |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |           |                |           |                             |            |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |            |                             |             |                   |            |                |      |
|-------------|--------------------|----------|----|----------|-----------------------------|-----------|--------------|----------|---|----------|---|-----------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------|
| (1) 国別特許分野: | GIN 2742, H01 4942 | (4) 出願国: | 日本 | (5) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (6) 出願番号: | PC7/20006411 | (7) 代理人: | SAKAMOTO<br>Mitsuru, Yoshida Hiroshi<br>Mitsuru [JPN], Yoshida Hiroshi [JPN]<br>〒1-130 東京都台東区日本橋五丁目 1-13 日本橋五丁目事務所<br>内 Tokyo, JP | (8) 代理人: | 日本特許 有限責任会社<br>〒100-0001 東京都千代田区外一丁目 1-1 日本特許有限責任<br>会社事務所内 Tokyo, JP | (9) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (10) 出願国: | CA, CN, JP, US | (11) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (12) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (13) 出願国: | CA, CN, JP, US | (14) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (15) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (16) 出願国: | CA, CN, JP, US | (17) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (18) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (19) 出願国: | CA, CN, JP, US | (20) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (21) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (22) 出願国: | CA, CN, JP, US | (23) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (24) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (25) 出願国: | CA, CN, JP, US | (26) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (27) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (28) 出願国: | CA, CN, JP, US | (29) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (30) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (31) 出願国: | CA, CN, JP, US | (32) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (33) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (34) 出願国: | CA, CN, JP, US | (35) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (36) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (37) 出願国: | CA, CN, JP, US | (38) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (39) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (40) 出願国: | CA, CN, JP, US | (41) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (42) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (43) 出願国: | CA, CN, JP, US | (44) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (45) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (46) 出願国: | CA, CN, JP, US | (47) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (48) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (49) 出願国: | CA, CN, JP, US | (50) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (51) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (52) 出願国: | CA, CN, JP, US | (53) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (54) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (55) 出願国: | CA, CN, JP, US | (56) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (57) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (58) 出願国: | CA, CN, JP, US | (59) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (60) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (61) 出願国: | CA, CN, JP, US | (62) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (63) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (64) 出願国: | CA, CN, JP, US | (65) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (66) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (67) 出願国: | CA, CN, JP, US | (68) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (69) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (70) 出願国: | CA, CN, JP, US | (71) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (72) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (73) 出願国: | CA, CN, JP, US | (74) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (75) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (76) 出願国: | CA, CN, JP, US | (77) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (78) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (79) 出願国: | CA, CN, JP, US | (80) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (81) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (82) 出願国: | CA, CN, JP, US | (83) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (84) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (85) 出願国: | CA, CN, JP, US | (86) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (87) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (88) 出願国: | CA, CN, JP, US | (89) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (90) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (91) 出願国: | CA, CN, JP, US | (92) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (93) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (94) 出願国: | CA, CN, JP, US | (95) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (96) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (97) 出願国: | CA, CN, JP, US | (98) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (99) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (100) 出願国: | CA, CN, JP, US | (101) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (102) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (103) 出願国: | CA, CN, JP, US | (104) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (105) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (106) 出願国: | CA, CN, JP, US | (107) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (108) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (109) 出願国: | CA, CN, JP, US | (110) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (111) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (112) 出願国: | CA, CN, JP, US | (113) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (114) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (115) 出願国: | CA, CN, JP, US | (116) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (117) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (118) 出願国: | CA, CN, JP, US | (119) 出願日: | 2000 年 9 月 29 日 (2000.2000) | (120) 出願番号: | CA 011, JP 33, US | (121) 出願国: | CA, CN, JP, US | (122 |
|-------------|--------------------|----------|----|----------|-----------------------------|-----------|--------------|----------|---|----------|---|-----------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|------|

「機器有」

54) Title: PROBING METHOD USING ION TRAP MASS SPECTROMETER AND PROBING DEVICE

54) 発明の名称: イオントラップ質量分析計を用いた探知方法及び探知装置



(57) 叠韵:

質的分析法に基づく検出値において、質量スペクトルを得られるステップ(201)と、固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定するステップ(202)を用いて検出でスクリーニングを行う。前記判定するステップ(203)の判定結果に応じてランダム質的分析法を行うステップ(204)に切り替る、際する。ランダム質量分析法で得られた結果から、固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定するステップ(204)を介し、判定結果に応じて特徴を登録する(205)。この際にする事で、高度かつ簡便の少ない検知が可能となる。

「職業有」

# 明細書

イオントラップ質量分析計を用いた検知方法及び検知装置

## 技術分野

- 5 本発明は爆発物や麻薬の検知装置に係わり、特に質量分析計を用いた検知装置に関する。

## 背景技術

- 10 国際紛争の撲滅に伴い、テロの防止や治安維持のため、爆発物を検知するための検知装置が求められている。検知装置では、X線透過を用いた非破壊検査装置が空港を中心に広く用いられている。X線透過装置などは、対象物を透して図像し、形状等の情報から危険物を判別するた  
め、バルク検出と称される。一方、ガス分析計を用いた検知装置は、トレーズ検出と呼ばれ、化学分析情報から物質の同定を行う。トレーズ検出には、カバンなどに付着した微量量の成分を検知できるという特徴がある。社会的にセキュリティ強化が求められる中、バルク検出とトレーズ検出とを組み合わせて、より高精度に危険物を検知する装置が望まれている。

- 20 一方、様々なハードで持ち込まれる薬物、薬物の発見のため、税関等でも検知装置が使用される。税関では主にバルク検出装置と痕跡検知装置が使用されているが、麻薬取締官に代わった検知装置用のトレーズ分析装置が設置されている。

- トレーズ検出では、イオンモビリティロスコムビロ、ガスクロマトグラフィなど様々な分析手法が組み込まれている。検知装置として重  
要なスケーラード、感度、選択性を全て兼ね備えた装置の開発に向けて研究が進められている。

このような状況のなか、質量分析装置は通常的にスケーラード、感度、選択性に優れているため、例えば時間7-134970号公報の様に、質量分析法をベースとした検知技術が提案されている。第1図を用いて、質量分析法をベースとした従来の検知装置を説明する。

- 5 空気取り入れプローブ1は検知パイプ4を介してイオン源3に接続され、イオン源3は検気口4、検知パイプ5を介して空気排気用ポンプ6に接続される。イオン源3は針電極7と第1細孔電極8と中間圧分節9と第2細孔電極10とを用い、針電極7は電圧11に接続され、第1細孔電極8と第2細孔電極10はイオン加速電圧12に接続される。中間圧分節9はイオン源3を介して真空チャンバに接続される。中間圧力部の後段に静電レンズ14が配置され、静電レンズ14の後段に質量分節15、検出器16が配置される。検出器16からの検出信号は増幅器17からデータ処理部18に供給される。データ処理部18は特定の薬物を示す複数の $m/z$ （イオンの質量数/イオンの価数）値を判定し、被検液体に特定の薬物が含まれているかを判定する。
- このデータ処理部18は、質量判定部101、薬物入判定部102、薬物B判定部103、薬物C判定部104と警報制御部105とを備えている。また、警報制御部105により駆動される警報表示部19には、表示部106、107、108が配置される。

## 発明の要旨

上記従来技術には、次のような問題があった。

- 上記の装置では、イオン源で生成したイオンの $m/z$ 値を用いて薬物を判定を行う。従って、検知している薬物と同じ $m/z$ を有するイオンを生成する化学物質が存在した場合、薬物が正しいにもかかわらず警報を表示してしまうといった問題の可能性が高かった。

より具体的には、手荷物中の質量割合を採取している際には、手荷物に入れたれた化粧品の内容分に反比例して誤差を増やしてしまうという問題があった。これは、イオンを分析する質量分析装置の選択性が低い事が原因であり、供給品同一の $m/z$ を有する質量割合由来のイオンと化粧品由来のイオンとを区別できないために起る。

質量分析装置において選択性を高める方法として、タンデム質量分析法が知られる。タンデム質量分析法を実施するための装置として、三連四重極質量分析計や四重極イオンラップ質量分析計などがある。タンデム質量分析法では、通常、

(1) 1段目の質量分析  
質量分析を行い、イオン源で生成されたイオンの $m/z$ を測定する。

(2) 選択  
様々な $m/z$ を有するイオンの中から、特定の $m/z$ を有するイオンを選択する。

(3) 解離  
選択されたイオン（プリカサーイオン）を中性ガスなどとの衝突により崩壊させ、分析物イオン（フラグメントイオン）を生成する。

(4) 2段目の質量分析  
フラグメントイオンの質量分析を行う。

というステップが用いられる。プリカサーイオンが解離する場合、分子の中などの部位が切れるかは、部位ごとの化学結合の強さに依存する。従って、フラグメントイオンを分析すると、プリカサーイオンの分子構造情報を極めて豊富に含んだ質量スペクトルが得られる。従って、イオン源で生成されたイオンの $m/z$ が偶然同じでも、フラグメントイオンの質量スペクトルを調べることによって採取の対象物が含まれているか否かを判別できる。

従って、第16図に示した従来の採取装置において、質量分析部15を三連四重極質量分析計や四重極イオンラップ質量分析計に置き換え、タンデム質量分析法を行えば、選択性が向上し、誤差を低減できる。しかしながら、タンデム質量分析法は通常質量分析法に比べて時間がかかるため、採取装置に求められる採取スピードが達成できないといった問題があった。

以上の様な理由により、高い選択性と短い採取スピードとを兼ね備えた採取装置が求められていた。

本発明の目的は、高選択のスクリーニングモードと、高選択性の精密モードとを併用する事により、高選択かつ誤差の少ない検出物・検知薬物等の採取装置を提供することにある。

# 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例のアルゴリズムを示す図であり、第2図は、本発明を実施するための装置構成の一例を示す図であり、第3図は、本発明を実施するためのイオン源部の構成の一例を示す図であり、第4図は、本発明を実施するための検知薬物の構成の一例を示す図であり、第5図は、本発明の一実施例での電圧印加のタイミングを示す図であり、第6図は、本発明の一実施例でのMS/MS分析の手順を示す図であり、第7図は、本発明の一実施例での分析の手順を示す図であり、第8図は、タンデム質量分析法を示すフローチャートであり、第9図は、本発明の一実施例のアルゴリズムを示す図であり、第10図は、リング電極とエンドキャップ電極に印加する高周波電圧のタイミングを示す図であり、第11図は、閉じ込め選択時にエンドキャップ電極に印加された電圧の高さを示す図であり、第12図は、本発明の一実施例でイオン閉じ込めと解離が同時に進行する状態を示す図であり、第13図は、本発明の

一実施例でイオン閉じ込めと荷電が同時に進行する際のエンドギャップ電圧に追加された荷電と電圧の両数を示す図であり、第14図は、本発明の一実施例のアルゴリズムを示す図であり、第15図は、本発明の一実施例の装置構成を示す図であり、第16図は、危険検知に用いられる従来の質量分析計の構成を示す図である。

- 5
- 図明を実施するための最良の形態
- 以下、本発明の実施の形態について、図を用いて詳細に説明する。
- 第1図は本発明の一実施例のアルゴリズムを説明する図である。
- 10 本実施例では、質量スペクトルを取得する第1の分析ステップ201と、第1の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第1の判定ステップ202と、前記第1の判定ステップ202の判定結果に応じてタンデム質量分析法を行う第2の分析ステップ203と、第2の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第2の判定ステップ204と、前記第2の判定するステップ204の判定結果に応じて警報を発出する告知ステップ205を設ける。ステップ201とステップ202による測定操作をスクリーニングモード、ステップ203とステップ204による測定操作を精密モードとする。
- 20 検知を行う場合、試料ガスから生成されるイオンをステップ201において分析し、検知対象物由来のイオンに相当する $m/z$ を有するイオンが検出されたかどうかをステップ202において判定する。例えば、危険物としてアンフラミンを正の大気圧化学イオン化モードでイオン化すると、アンフラミン分子にプロトンが付加した擬似分子イオン( $M+H$ ) $^{+}$ ( $M$ は試料分子、 $H$ はプロトン)が生成される。この擬似分子イオンの $m/z$ は136であるため、ステップ203では $m/z$ が136のイオンが検出されたかどうかを判定する。(第1の判定)

ここで、ステップ202において判定する $m/z$ の値が検知対象物に対応して異なる事は言うまでも無い。種々の酸素、炭素化合物に対して、検出の異なる $m/z$ を判定しても良い。

- 第1の分析ステップ201における分析時間を0.1秒とした場合、ステップ201を繰り返し、判定結果を蓄積してから計算した結果に対してステップ202により判定しても良い。積算する事で、ランダムノイズが平均化されるので、ステップ202において確った判定する割合を低減できる。
- ステップ202において、あらかじめ設定しておいた第1の固有の $m/z$ を有するイオンが存在すると判定された場合、タンデム質量分析法(以下では、MS/MSと記述する)を行う第2の分析ステップ203が実行される。ステップ203には、プリカーサーイオンの選択、プリカーサーイオンの解離、フラグメントイオンの質量分析が含まれる。分析の精度を上げるため、ステップ203ではステップ201に比べて長い時間をかけると良い。
- ステップ203において、分析検出情報を豊富に含んだ質量スペクトルが得られる。この質量スペクトルをステップ204において判定し(第2の判定)、検知対象物特有の $m/z$ を有するイオンが存在するかどうかを判定し、存在する場合にはステップ205において警報を自動的

20 する。

ステップ204において判定を行う際、検知対象物のタンデム質量分析法による質量スペクトルをあらかじめ設定してデータベースとし、このデータベースを参照する事により精度の高い判定が可能になる。

- 第1図に示したアルゴリズムを用いた検知方法を、より具体的に説明すると以下の様になる。検知中は、まずスクリーニングモード(すなわちステップ201における測定)でステップ202による判定)を実行し、

これを取り返す事になる。ステップ201に要する時間を、0.1秒に設定し、10回の測定結果を計算してからステップ202により判定すると、ターゲットの検知時間はおよそ1秒である。ステップ202により判定によつて、探知対象物が存在すると認められる場合は、精査モードに移行する。ステップ203に要する時間を、0.5秒とし、やはり10回の測定結果を計算してからステップ204により判定すると、ステップ201から始まるスクリーニングモードを含めてターゲット毎6秒程度の検知時間になる。セキュリティガードなどに付随する手荷物検査の場合、通常は探知装置への手荷物の搬入、検知、探知装置からの手荷物の搬出をまとめて数秒で行わなければならない。従つて、実際に探知に費やす事が出来る時間は1〜2秒であるが、ほとんどの手荷物には探知対象物は入っていないと想定されるので、スクリーニングモードによりおよそ1秒で検知を終了させる事が出来る。従つて、第1図に示したアルゴリズムを用いる事により、まさに精査モードまで行うため時間がかかる事があつても、探知に要する平均時間として手荷物一つ当たり1.1〜2秒程度に抑える事ができ、セキュリティガードにおいて荷物の搬入を著しく妨げる等無く手荷物検査を行う事が出来る。また、最終的に精査モードによりターゲット毎6秒程度の検知に基づき判定を行うため、選別性が高く、誤報を低減させることが出来る。

以上の様に、ターゲット毎分析法により精査するには時間がかかるため、ステップ202の判定の結果ステップ203に移行した場合、この段階からスクリーニングモードから精査モードへと移行した場合、この段階で検出ランプを点灯させると、操作者が認識しやすい情事を出力するといふ。

第3図は、本発明を実施するための具体的な装置構成を示す図である。質量分析部は、四重極イオントラップ質量分析計(以下では、イオン

トラップ質量分析計と記載する)を使用した例を示す。イオン源20には、ガス導入管21、および排気管22a、22bが接続されている。試料ガス採集口からのガスは、排気管22a、22bに結合されたポンプにより吸引され、ガス導入管21を介してイオン源20に導入される。イオン源20に導入されたガス中に含まれる成分は、一部がイオン化される。イオン源により生成したイオンおよびイオン源に導入されたガスの一部は、第1細孔23、第2細孔24、第3細孔25を介して真空ポンプ26により排気された真空部27に取り込まれる。これらの細孔は、直径0.3mm程度であり、細孔の開口する電極はヒータ(図示せず)により、100℃から300℃程度に加熱される。第1細孔23から取り込まれたガスは、排気管22a、22bからポンプを介して装置の外部に排気される。

細孔23、24、25の開口する電極の間は検出排気部28、29になつており、吸引ポンプ30により排気される。吸引ポンプ30には、通常、ロータリポンプ、スクロールポンプ、またはメカニカルプースタンプなどが用いられるが、この電極の排気はターボ分子ポンプを使用することも可能である。また、細孔23、24、25の開口する電極には偏圧が印加せざるようになつており、イオン透過率を上させると同時に、残留する分子との衝突により、新熱平衡で生成したクラスターイオンの開裂を行う。

第3図では、吸引ポンプ30に排気速度900リットル/分のスクロールポンプ、真空部27を排気する真空ポンプ28に排気速度300リットル/分のターボ分子ポンプを使用した。ターボ分子ポンプの背圧側を排気するポンプとして、吸引ポンプ30を兼用している。第2細孔24と第3細孔25間の圧力は約1ミールである。また、第2細孔24の開口する電極を除去し、第1細孔24と第3細孔25の二つの細孔

で構成された排気管にすることも可能である。ただし、上記の場合に比較して、排気するガス量が増えるので、使用する真空ポンプの排気速度を増やす、配管間の距離を縮すなどの工夫が必要となる。また、この場合も、両側面に電圧を印加することは重要となる。

- 5 生成したイオンは第3線孔25を通過後、収束レンズ31により収束される。この収束レンズ31には、通常3枚の電極からなるアインツェルレンズなどが用いられる。イオンはさらにスリット電極32を通過する。第3線孔26を通過したイオンは、収束レンズ31によりスリット電極33の開口部に収束し、通過するが、収束されない中性粒子などはスリット電極32を通過したイオンは、多数の開口部を離れた内面電極33と外面電極34よりなる二重円筒型偏向器35により偏転かつ収束される。二重円筒型偏向器35では、内面電極の開口部より第みだした外面電極の電界を用いて偏転かつ収束している。この詳細は、既に特開平7-65834に開示している。

- 15 二重円筒型偏向器35を通過したイオンは、リング電極36とエンドキャップ電極37a、37bで構成されるイオントラップ質量分析計に導入される。ゲート電極38は質量分析計へのイオンの入射のタイミングを制御するために設けられている。つば電極39a、39bは、イオンがリング電極36とエンドキャップ電極37a、37bを保持する石英リング40a、40bに到達し、石英リング40a、40bが荷電するのを防ぐために設けられている。

イオントラップ質量分析計の内部には、ヘリウムガス供給管（図示せず）からヘリウムが供給され、10<sup>-3</sup>トール程度の圧力に保たれている。イオントラップ質量分析計は、質量分析計制御部（図示せず）により制御される。質量分析計内に導入されたイオンは、ヘリウムガスと衝突し

てエネルギーを失い、交流電界により捕獲される。捕獲されたイオンは、リング電極36とエンドキャップ電極37a、37bに印加された高周波電圧を差送することによって、イオンのm/zに応じてイオントラップ質量分析計の外に排出され、イオン検出し出しレンズ41を経て検出器42により検出される。検出された信号は増幅器43によって増幅後、データ処理装置44にて処理される。

イオントラップ質量分析計は内部（リング電極36とエンドキャップ電極37a、37bで囲まれた空間）にイオンを捕獲する特性を有するので、検出対象物質の濃度が低く生成されるイオン量が少ない場合でも、イオンの導入時間を長くすると検出できる点にある。従って、検出濃度が低い場合でも、イオントラップ質量分析計のところでイオンの高倍率捕獲が可能であり、材料の前処理（濃縮など）を非常に簡便化できる。

- 10 第3図は、第2図における装置のイオン源部の拡大図である。材料ガス導入管21を通して導入されたガスは、いったんイオンドリフト部45に導入される。このイオンドリフト部45はほぼ気圧状態にある。イオンドリフト部45に導入された材料ガスの一部は、コロナ放電部46に導入され、残りは排気管22bを通してイオン源外に排出される。コロナ放電部46に導入された材料ガスは、針電極47に高電圧を印可する事で電極47の先端付近に生成されるコロナ放電領域48に導入され、イオン化される。このとき、コロナ放電領域48では、針電極47から対向電極49に向かってドリフトするイオンの流れにはほぼ対向するような方向に材料ガスが導入される。生成したイオンは電界により対向電極49の開口部50を通して、イオンドリフト部2に導入される。このとき、対向電極49と第1線孔23の開口する電極との間に電圧を印加することにより、イオンをドリフトさせ、効率良く第1線孔23に導く事ができる。第1線孔23から導入されたイオンは、第2線孔24

及び第3細孔25を通して、真空部27に導入される。

- コロナ放電部46に流入するガスの流量は、高感度かつ安定に検知するために重要である。このため、排気管22aには流量制御部51を設けたい。また、ドリフト部45やコロナ放電部46、ガス導入管21などは、検体の吸着を防ぐ観点から、ヒーター（図示せず）などにより加熱し、おくと良い。ガス導入管21や排気管22aを通過するガス流は、ダイアフラムポンプ52のような吸引ポンプ52の流量及び配管のコンダクタンスにより決定することができるが、ガス導入管21や排気管22bにも第3図に示した流量制御部51のような制御装置を設けても良い。吸引ポンプ52を、ガスの流れから見てイオン生成部（すなわち、52の内部の汚染（検体の吸着等）による影響が少なくなる。

第4図は、本発明に係る流量の検知ガス検知部の一例を示す図である。

- 15 検知装置は大きく分けて、本体53、ガス吸引部54、流量55、データ処理装置44により構成される。ガス吸引部54として、ブローブ66を接続したガス導入管21を用い、手動などによりブローブ56を近づけて分析物周辺の気体を本体53に吸引し、検知を行う。
- 参考まで、本発明の一実施例におけるイオンリング質量分析計の動作について説明するため、第5図、第6図にリング電極にエンドキャップ電極に印可する電圧のタイミングを示す。第5図は、第1図におけるステップ201での動作を、第6図は、ステップ203での動作を表す。
- 20 ステップ201において、イオン間じ込み時302には、リング電極に高電圧を印可し、質量分析計内にイオンを捕獲するための電界を発生させる。また、ゲート電極に印可する電圧を調整し、イオンがゲート電極を通過して質量分析計に導入されるよう制御する。次に、質量分析計3

03には、イオンがさらに流入するのを防止するためゲート電極に印可する電圧を調整する。リング電極及びエンドキャップ電極に印可する高電圧の調整などを操作して、電界により内部に捕獲されたイオンのなかから $m/z$ の異なるイオンを順に質量分析計内に排出し、検出器へ検出する。次に、残留イオン除去時間301を

- 10 1秒で質量スペクトルを1回取得する事が出来る。試料の濃度が希薄で、高い感度が必要な場合は、イオン間じ込み時間302をさらに長くしても良い。

次に、ステップ202での動作を第8図を用いて説明する。イオン間じ込み時302と質量分析時303の動作はステップ201の場合と同じ様である。選択時間304では、イオン間じ込み時間203で間じ込まれた様々なイオンの中から、定められた $m/z$ を有するイオンを残留させ、それ以外のイオンを排除する操作を行う。この選択時間304では、例えばラビビット コミュニケーションズ イン マス スペクトロメトリ第7巻、1086頁(1993年)に顯示されているフィルタード ノイズ フィールドを使用する事ができる。解離時間305では、選択時間304で選択された定められた $m/z$ を有するイオンにエネルギーを与え、質量分析計内のヘリウムガスなど衝突させ、フラグメントイオンを生成する。イオンにエネルギーを与えるには、エンドキャップ電極間に高電圧を印可し、イオンを質量分析計内で加速する。加速されたイオンはヘリウムなどのガスと衝突するが、その際にイオンの運動エネルギーの一部がイオンの内部エネルギーへと変換され、衝突を

繰り返すうちに内部エネルギーが蓄積されてイオンの中の化学結合の弱い部分が切断され、解離が起る。

- タンデム質量分析法では、選択や解離の際にイオンの損失が生じるため、フラグメントイオンの良好な質量スペクトルを取得するためには十分な量のイオンをイオン閉じ込み時に302において閉じ込めおく必要がある。このため、典型的には、イオン閉じ込み時間302を0.40秒、質量分析時間303を0.05秒、選択時間304を0.03秒、解離時間305を0.01秒、残留イオン除去時間301を0.01秒とし、0.5秒で質量スペクトルを1回取得する。

- 10 分析分計において、質量分析法は様々な用途に用いられている。しかしながら、検知装置と質量分析法を用いた場合には、通常の分析とは状況が異なる点がある。

まず、通常の分析では極めて多くの成分を対象としているのに対し、検知装置では極めて限られた物質を検出対象とする。例えば、爆弾は様々な爆薬を混合して作成されるため、主要な爆薬を数成分選択して検知すれば、爆弾を見つける事ができる。また、通常の分析では物質の濃度などの定数が行われるが、検知の際には対象物の有無を判定できれば良い。

そこで、検知装置において特に有効な質量分析法の動作方法を第8図を用いて説明する。イオントラップ質量分析法において、閉じ込められたイオンを外部に導き出す際、質量走査の速度によって取り出し効率が異なる。すなわち、第5図の分析時間303において、リング電圧に印可する電圧の増加量を増やし、短い時間で分析時間303が終了するよう

- 20 うに設定すると、質量分析計の外に取り出され検出器まで到達するイオン量が増えるため、感度が向上するという利点がある。しかしながら、分析時間303におけるリング電圧に印可する電圧の増幅率や、質量分解能が低下したり、所定のタイミミングでイオンが排出されないた

め設定された $m/z$ が正しい値が与えられるといった問題点があった。そこで、第7図に示す様に、イオントラップ質量分析法を動作させる際、イオン閉じ込みのステップ206 (イオン閉じ込み時間302に相当)

- 5 と、イオン排出のステップ208 (分析時間303に相当)の間に、特定のイオンを選択するステップ207 (選択時間307に相当)を設ける。つまり、高速で質量走査する事による分解能の低下を、あらかじめ質量分析計内に残るイオンの $m/z$ を制限する事により補うのがインパクトである。具体的には、アンプノイズの増大を行う場合、まずチャージするのには $m/z$ が136の正イオンである。そこで、イオン間で生成したイオンをステップ206により質量分析計内に閉じ込め、次にステップ207において $m/z$ が136以外の値を有するイオンを排除し、 $m/z$ が136のイオンを選択的に残留させる。次に、イオン排出のステップ208において高速で質量走査し、質量分析計内に残っているイオンを効率よく質量分析計の外部に引き出す。この様にすることにより、抽出器に到達するイオンの $m/z$ が136である事が明らかであるので、ステップ208において精密な質量選択を行う必要がなくなり、分析時間

20 間を短縮できるとともに感度の良い検知が可能となる。この方法は、スクリーニングの際だけでなく、タンデム質量分析法により精査する場合でも有効である。第8図に示す様に、精査を行うステップ209とイオンの排出を行うステップ208の間に、質量分析計内に残るイオンの $m/z$ を増加するステップ210を設ける事で可能になる。

- さらに、検知対象物の濃度が設定される前から、対象物に関するデータベースをデータ処理装置上に構築しておき、このデータベースを参照しながら検出する方法は極めて有効である。より具体的には、タンデム質量分析法を行う場合、検知時間の長さや、検知時にイオンにエネルギーを与えるためにエレクトロニック電圧に印可する高周波の周波数などの最適



値は対象となる化学物質により異なる。従って、第9図に示すように、各々の探知対象成分に対する最適な分析条件をあらかじめ調べてデータベース化しておき、高速モードで特定の物質の存在が疑われた場合に、精密モードに移り、データベースを参照してその物質に対する最適な分析条件を並び込むステップ211を設ける。この際にすることにより、フラグメントイオンの良好な質量スペクトルが得られ、精度よく判定する事ができる。例えば、アンフェタミンやニコチンなどの極値を無視する物に対して、各々の最適な分析条件を調べてデータベース化しておき、アンフェタミンが疑われた場合にはアンフェタミン用の分析条件を、また、ニコチンが疑われた場合にはニコチン用の分析条件を呼び出して分析するといふ。

以上、探知対象物質をイオン化し、イオンの $m/z$ に基づいてスクリーニングする方法について説明したが、必ずしも質量分離によりイオンの $m/z$ を特定しなくともスクリーニングを行う事ができる。第10図、第11図により、イオン電極値によりスクリーニングを行う本発明の第2の実施例を説明する。第10図はリング電極にエンドキップ電極に印加する高周波のタイミングを示す。第6図に示したように、イオン閉じ込み時間30.2とイオン選択時間30.4を順に設けても良いが、第10図では、イオン閉じ込みと選択を同時に進行閉じ込み・選択時間30.2、30.4を設けた。第11図は、閉じ込み・選択時間30.2、30.4にエンドキップ電極に印加する高周波の周波数を示す。イオントラップ質量分析計の内部に閉じ込められたイオンは、その $m/z$ に応じて共振し、共振周波数を有する。そこで、探知対象とする物質のイオンの $m/z$ に対応した周波数(1.1, 1.2, 1.3)を含むず、それ以外の周波数成分を含むんだ信号を印可すると、閉じ込み・選択時間30.2、30.4は着目する $m/z$ を有するイオンだけが閉じ込められる。次に、イオン

排出時間30.6を設け、質量分析計内に残っているイオンを抽出させ、検出器へ検出する。ここで、何らかの信号が得られた場合には、警報を発するなり、より詳しい精密モードに移行するなりすればよい。この方法では、質量分析に要する時間が増えるため、より高速なスクリーニングを行う事ができる。

次に、爆発物の探知に有効な、本発明の第3の実施例について、第12図、第13図を用いて説明する。爆発物が検知し得られるニトロ基由来のイオンでスクリーニングする方法である。ニトロ化合物はエネルギーを加えると分解しやすく、ニトロ基の部分分解が検知しやすい傾向がある。このため、第12図に示したように、イオン閉じ込みと検出を同時に進行閉じ込み・検出時間30.2、30.6を設ける。第13図は、閉じ込み・検出時間30.2、30.6にエンドキップ電極に印加する高周波の周波数を示す。探知対象とする物質のイオンの $m/z$ に対応した周波数(1.1, 1.2, 1.3)を含む、検出するニトロ基由来のイオンの $m/z$ に対応した周波数(1.4)を含むい周波数を検知しながらエンドキップ電極に印可する。探知対象とする爆発物のイオンが閉じ込められると、エンドキップ電極に印可された高周波により共振し、エネルギーが与えられて、リクナムなどのガスと衝突する。その際にニトロ基が分解するのので、この検出したニトロ基由来のイオン、例えば $\text{NO}_2^+$ を分析時間30.3において検出することでスクリーニングを行う事ができる。この方法の利点は、探知対象としていた物質以外のニトロ化合物が含まれていたとしても、検出したニトロ基を検出するので、見逃される事である。

以上に示した方法において、選択性更に高めるため、第14図に示したように更に高次の質量分析を行っても良い。すなわち、フラグメントイオンの中から特定の $m/z$ を有するイオンを選択し、そのイオンを分解させて得られるイオンを質量分析するステップ212(これはMS

/MS/MSまたはMS\*と呼ばれる)を設けても良い。このような選択、削除、質量分析の過程は、選択性が満足されるまで繰り返すことができる(一般にMS\*と呼ばれる)。

本発明において、前送のスクリーニング時と精製時では、検知に要する時間が異なる。そこで、第15図に示す様に、本発明による検知装置を荷物の前送装置57と組み合わせ使用すると良い。検知装置57、前送装置制御装置58、検知装置本体53とを併用ライニン59a、59bにて結び付ける。スクリーニング時は一定速度で搬送を行うが、本体53が荷重モードに切り替わって搬送時間をかけて検知を行う場合に、以上、本発明によれば、高度かつ高選択性を有する検知が可能になり、荷物や人の流れを妨げることなく対象物質の有無を調べることができるようになった。

10

# 請求の範囲

1. イオントラップ質量分析計を用いた検知方法において、質量スペクトルを取得する第1の分析ステップと、第1の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第1の判定ステップと、前記第1の判定ステップの判定結果に応じてランダム質量分析を行う第2の分析ステップと、前記ランダム質量分析で得られた質量スペクトルで第2の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第2の判定ステップと、からなることを特徴とするイオントラップ質量分析計を用いた検知方法。
2. イオントラップ質量分析計を用いた検知方法において、質量スペクトルを取得する第1の分析ステップと、第1の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第1の判定ステップと、前記第1の判定ステップの判定結果に応じて分析条件をデータベースから読み込むステップと、ランダム質量分析を行う第2の分析ステップと、第2の固有の $m/z$ のイオンが存在するか判定する第2の判定ステップとを有することを特徴するイオントラップ質量分析計を用いた検知方法。
3. 前記第2の判定ステップの判定結果に応じて検体を移動する告知ステップを有する請求の範囲第1項又は第2項記載のイオントラップ質量分析計を用いた検知方法。
4. 前記第2の分析ステップは、第1の固有の $m/z$ のイオンを閉じ込める閉じ込めステップと、前記閉じ込められたイオンから特定の $m/z$ を有するイオンを選択する選択ステップと、前記選択ステップで選択されたイオンを抽出する抽出ステップと、を有することを特徴する請求の範囲第1項記載のイオントラップ質量分析計を用いた検知方法。
5. 前記抽出する工程の後に抽出したイオンの電流値を計測するステップを付加したことを特徴とする請求の範囲第3項記載のイオントラップ

19

質量分析計を用いた検知方法。

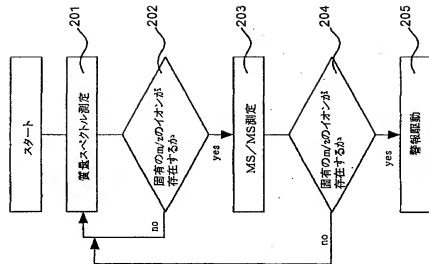
6. 前記第2の分析ステップは、第1の図有の $m/z$ のイオンを同じ込める同じ込めステップと、前記同じ込めイオンを解離させる解離ステップと、前記イオンの解離により生成されたイオンを質量分析する第3の分析ステップからなることを特徴とする第1の検知方法。

7. 第1のガスを吸引するガス吸引部と、コロナ放電により前記第1のガスに含まれる燃料をイオン化するイオン源と、前記イオン源で生成した第1のイオンを分析するイオントラップ質量分析計と、前記イオントラップ質量分析計からの前記イオンに含まれる他種燃料質を判定する判定部と、を具備することを特徴とするイオントラップ質量分析装置を用いた検知装置。

8. カバンなどのチェックすべき対象を搬送する搬送装置と、第1のガスを吸引するガス吸引部と、コロナ放電により前記第1のガスに含まれる燃料をイオン化するイオン源と、前記イオン源で生成した第1のイオンを分析するイオントラップ質量分析計と、前記イオントラップ質量分析計からの前記イオンに含まれる他種燃料質を判定する判定部と、前記判定部で他種燃料質が含まれると判定されると前記搬送装置の搬送速度を制御する搬送装置制御装置を具備することを特徴とするイオントラップ質量分析装置を用いた検知装置。

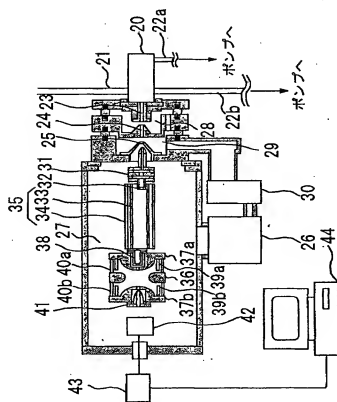
20

1/12



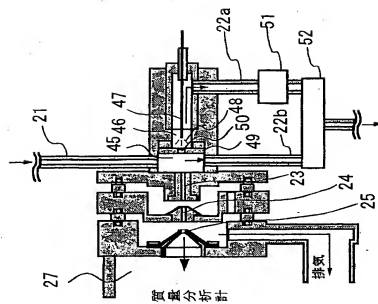
第1図

2/12



第2図

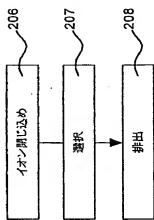
3/12



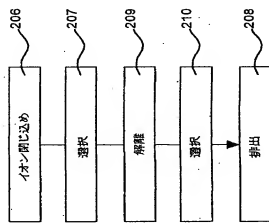
第3図



6/12

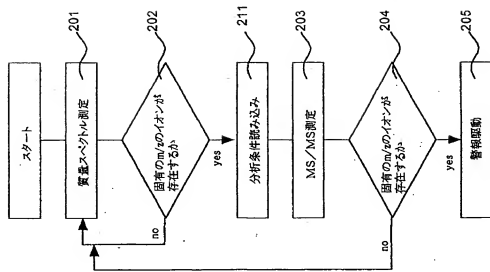


第7図

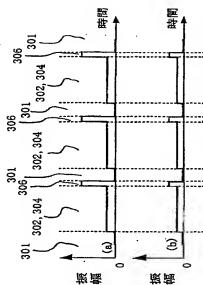


第8図

7/12

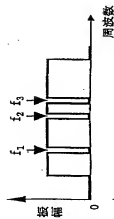


第9図

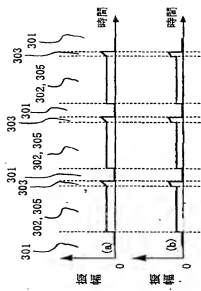


(a) リング電極に印加する高周波の振幅  
(b) エンドキャップ電極に印加する高周波の振幅

圖10-1-1



第11回



(a) リング電極に印加する高周波の振幅  
(b) エンドキャップ電極に印加する高周波の振幅

第12図

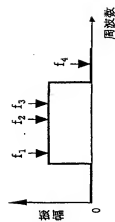
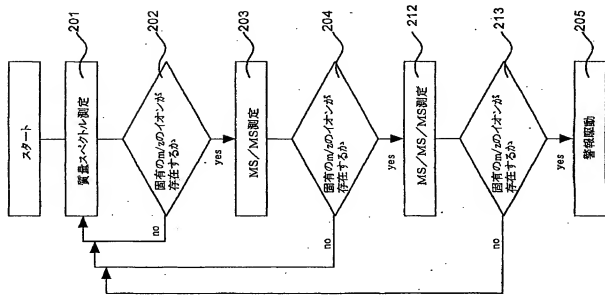


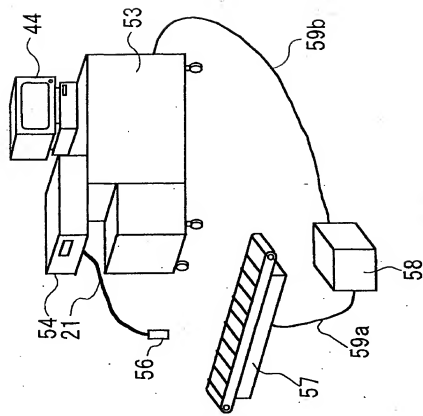
图 13 策

10/12.



第14図

11/12



第15図





[illegible]